Lucas Araujo de Almeida
Pedro Henrique F G Rocha

Relatório 1: Experiência de Joule para Gás Perfeito

.

Universidade Federal do Espírito Santo (UFES)

Centro Tecnológico (CT)

2025/1

Vitória, ES

13 de maio de 2025

1 Objetivo

Este relatório tem como objetivo realizar um estudo a respeito da experiência de Gay-Lussac - Joule com gases perfeitos, descrevendo e analisando a prática realizada pelo cientista. Além disso, propõe-se uma comparação entre o comportamento do dióxido de carbono (CO_2) como gás perfeito e como gás real, identificando os intervalos em que o modelo de gás perfeito é aplicável.

2 Introdução

Em uma série de aplicações industriais, o comportamento de um gás é descrito, em primeira aproximação (devido à facilidade de modelagem), pela equação de estado dos gases ideais:

$$pV = n\overline{R}T \tag{1}$$

em que p é a pressão absoluta do gás, V o volume ocupado, n a quantidade de matéria, $\overline{R}$ a constante universal dos gases e T a temperatura absoluta. A equação 1 pode ser reescrita em base mássica pela substituição $R = \frac{\overline{R}}{M}$, em que M é a massa molar do gás.

A constante universal dos gases é determinada experimentalmente em processos isotérmicos com gases suficientemente rarefeitos. A constante é definida como:

$$\overline{R} = \lim_{p \to 0} \frac{p\overline{v}}{T} = 8{,}314 \quad \frac{kJ}{kmol \cdot K} \tag{2}$$

sendo $\overline{v}$ o volume molar do gás.

A validade da equação dos gases ideais depende do fator de compressibilidade Z:

$$Z = \frac{p\overline{v}}{\overline{R}T} \tag{3}$$

Para um gás ideal, $Z \approx 1$. Observa-se que, para muitas substâncias simples, quando a pressão reduzida ($p_R = \frac{p}{p_C}$) é suficientemente pequena ($p_R < \frac{1}{4}$) e a temperatura reduzida ($T_R = \frac{T}{T_C}$) é suficientemente alta ($T_R > 2$), o fator Z se aproxima de 1, o que justifica o uso do modelo de gás ideal nesses intervalos. As variáveis T_C e p_C são a temperatura crítica e pressão crítica, respectivamente.

Microscopicamente, o gás ideal é descrito como um conjunto de partículas puntiformes em movimento aleatório, sem interações intermoleculares significativas e com colisões perfeitamente elásticas, conforme sustentado pela mecânica clássica, pela teoria cinética e por ferramentas estatísticas (distribuição de Maxwell) (YOUNG; FREEDMAN, 2018). Dessa forma, quando a temperatura é suficientemente grande ou a pressão pequena, as moléculas estão com maior grau de liberdade e as hipóteses anteriores são boas aproximações do comportamento real dos gases.

Quando essas hipóteses deixam de ser válidas — isto é, quando Z se afasta significativamente de 1 — o uso de modelos de gás ideal se torna inadequado. Nesses casos, recorremos a modelos de gás real que incorporam os efeitos de volume finito das moléculas e forças intermoleculares, como os modelos de Van der Waals e Redlich-Kwong, representados nas equações 4 e 5, respectivamente.

$$\left(p + \frac{a}{\overline{v}^2}\right)(\overline{v} - b) = \overline{R}T \tag{4}$$

em que a é a correção para forças atrativas e b a correção para volume molecular.

$$p = \frac{\overline{R}T}{\overline{v} - b} - \frac{a}{\sqrt{T} \cdot \overline{v}(\overline{v} + b)} \tag{5}$$

sendo a um parâmetro de atração e b o volume molar excluído, análogo ao termo de Van der Waals.

3 Aparato experimental

O experimento de Gay-Lussac - Joule, também chamado de experimento de expansão livre, consistiu em um reservatório de paredes adiabáticas (4) com um sistema composto por dois compartimentos cilíndricos de cobre ((1) e (2)) divididos com o uso de uma válvula (3) acionada por um mecanismo composto por hastes (7). Nesse reservatório há a presença de água (6), realizando o papel de reservatório térmico, cuja temperatura é monitorada por um termômetro de mercúrio (5). Em um dos compartimentos havia uma baixa pressão $P2$, enquanto no outro ar atmosférico comprimido em determinado estado termodinâmico com uma pressão $P1$ e ambos em temperatura T.

O esquema do experimento realizado pode ser visualizado na Figura 1.

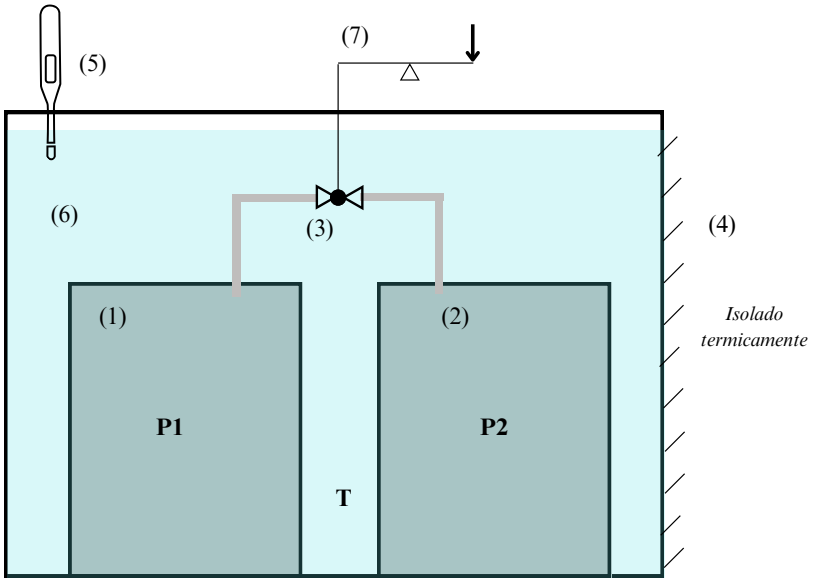

Figura 1 – Croqui do experimento. Fonte: Autor

4 Metodologia

4.1 Experimento

O experimento consistiu na abertura da válvula (3) por meio de um mecanismo de acionamento (7) e a consequente expansão do gás em (1) ocupando o volume em (2), de tal forma que seu estado final fosse de maior volume e menor pressão, em virtude da expansão. Consoante a isso, o objetivo foi tentar captar alguma variação de temperatura pelo medidor (5), embasado no possível calor liberado pelo gás em sua expansão.

4.2 Análise e tratamento dos dados

É utilizado o modelo de gás real da base de propriedades NIST (National Institute of Standards and Technology, 2024), proposto por Span e Wagner (1996). A metodologia consiste na avaliação da energia livre de Helmholtz (A na equação 6), em que ϕ^0 é a contribuição de gás ideal e ϕ^r é a contribuição residual, devido às contribuições das interações intermoleculares. A utilização desse modelo é justificada pela sua especificidade para o CO_2 (SPAN; WAGNER, 1996). A implementação do modelo de gás real é feita na linguagem de programação Python, através da biblioteca CoolProp (BELL et al., 2014).

$$\phi = \frac{A}{RT} = \phi^0(\rho/\rho_c, T_c/T) + \phi^r(\rho/\rho_c, T_c/T)) \tag{6}$$

É avaliado o erro relativo absoluto (equação 7) para comparação dos modelos.

$$\epsilon = \left| \frac{v_{ideal} - v_{real}}{v_{real}} \right| \times 100\% \tag{7}$$

5 Tabelas e Gráficos

As propriedades do CO_2 são mostradas na tabela 1, os resultados das curvas comparativas do modelo real e ideal na figura 2 e os erros em cada ponto na tabela 2.

Tabela 1 – Propriedades do CO_2. Fonte: (National Institute of Standards and Technology, 2024)

$R\,[kJ/kg\,K]$	$T_c\,[K]$	$p_c\,[MPa]$
$0,1889$	$304,13$	$7,38$

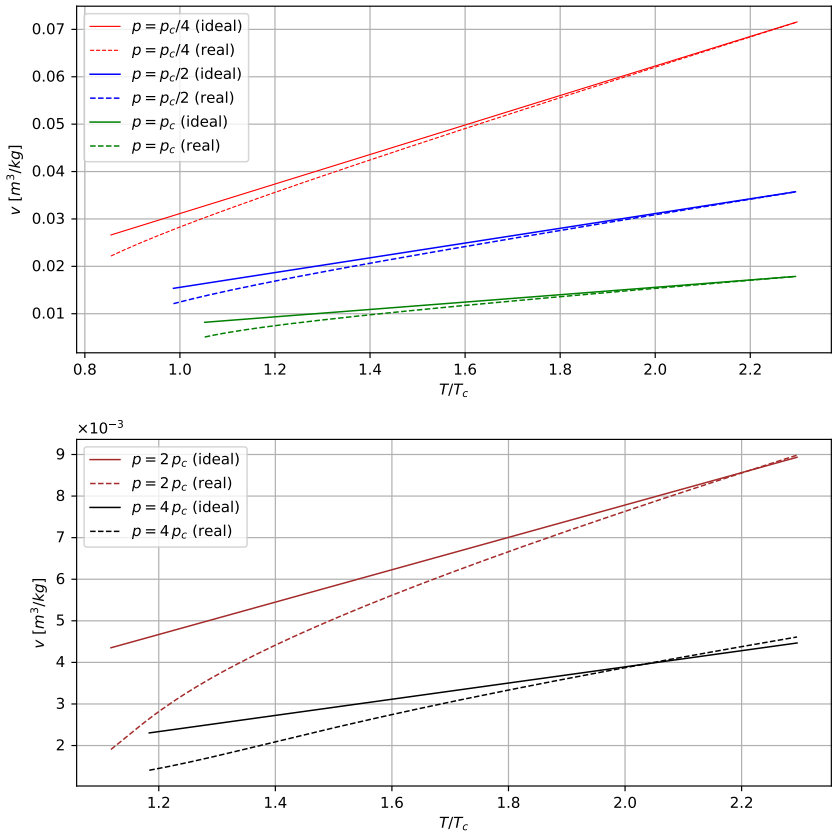

Figura 2 – Comparação das curvas v x T para gás ideal e real. Fonte: Autor

Tabela 2 – Erros (em percentual) do volume específico para diferentes temperaturas e pressões de referência. Fonte: Autor.

p_R	T_R							
	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	2,2	2,4
1/4	10,041	4,934	2,694	1,518	0,834	0,410	0,135	0,050
1/2	24,742	10,609	5,516	3,028	1,633	0,785	0,242	0,119
1	314,329	24,856	11,466	5,946	3,069	1,389	0,339	0,347
2	226,273	65,846	23,431	10,926	5,154	1,985	0,076	1,138
4	83,330	61,170	30,341	13,430	5,069	0,490	2,229	3,929

6 Conclusões e comentários

6.1 Experimento de Joule

Ao liberar o gás para expandir através da válvula, Joule percebeu que, em quase todas as suas experiências, a variação da temperatura no medidor, mesmo que houvesse fluxo de calor para a vizinhança, era muito pequena, de tal forma que a consideração da variação da temperatura ser nula era plausível. Dessa forma, postulou-se na termodinâmica que a variação de temperatura com o volume para o gás ideal é nula. Portanto, para um gás ideal:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u = 0 \tag{8}$$

Em adição, como o gás se expande sem empurrar algum êmbolo ou mecanismo e as paredes dos compartimentos são rígidas, o trabalho de expansão é próximo de zero. Como o reservatório é adiabático, a primeira lei da termodinâmica (equação 9) indica que a variação da energia interna (ΔU) é aproximadamente nula. Dessa forma, a conclusão do experimento é que a energia interna de um gás ideal depende somente da temperatura.

$$\Delta U = Q - W \tag{9}$$

Do ponto de vista microscópico, a energia interna depender somente da temperatura reflete o fato de que a energia do sistema (gás) depende somente da agitação das moléculas que não interagem de forma significativa, de modo que as energias potenciais intermoleculares são pequenas comparadas com a cinética.

O experimento de Joule suporta a dedução por equações de estado que também demonstra a dependência única de u com T. Para T e v como propriedades independentes,

a equação de estado com as propriedades fundamentais pode ser expressa (MORAN et al., 2014):

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p\,, \tag{10}$$

para um gás ideal, $p = RT/v$ e então $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = R/v$, portanto:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = TR/v - TR/v = 0\,, \tag{11}$$

demonstrando então a independência da energia interna com o volume específico e, como v e T são propriedades independentes (para substância simples, suficientes para determinar um estado), u depende somente de T para um gás ideal.

Também é possível expressar as variações de u e $h = u + pv$ (entalpia) em função de T e dos calores específicos:

$$c_v = \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_v \frac{1}{m} = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v => du = dT \cdot c_v \tag{12}$$

$$c_p = \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_p \frac{1}{m} = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p => dh = dT \cdot c_p \tag{13}$$

6.1.1 Limitações do experimento

Apesar do resultado correto, o experimento realizado por Joule continha algumas limitações. A primeira delas seria a falta de sensibilidade da variação de temperatura, uma vez que reservatórios térmicos tendem a exigir uma quantidade alta de calor para variar sua temperatura (elevada capacidade térmica $C = c_p \cdot m$). Além disso, o ideal seria aferir a temperatura do gás diretamente, o que não era possível com a tecnologia da época.

Também é uma limitação experimental a produção de uma expansão livre, tendo em vista que o reservatório de baixa pressão não estava em vácuo perfeito (por dificuldades tanto na produção de vácuo quanto de resistência do material do reservatório para suportar a pressão externa).

Ademais, apesar de ser considerado adiabático, o reservatório poderia ter realizado pequenas trocas de calor com o ambiente, não detectáveis com a instrumentação disponível. O gás utilizado também foi uma consideração arriscada, uma vez que ar atmosférico não se

trata de uma substância pura e/ou simples, embora em temperaturas e pressões moderadas o seu comportamento se aproxime do ideal.

6.2 Comparação de modelos - CO_2

A figura 2 mostra que as curvas tendem a convergir em igualdade para elevadas razões de T/T_c, e essa razão de convergência é maior quanto menor é a pressão analisada. O resultado é esperado, tendo em vista que com o aumento da temperatura e redução da pressão, Z tende a 1 e a equação de gás ideal passa a ser válida. Da mesma forma, com a redução da temperatura, as curvas divergem significativamente, o que reflete o efeito do aumento das interações intermoleculares e consequente falha do modelo de gás ideal.

Com relação aos resultados quantitativos, a tabela 2 confirma a análise qualitativa da figura 2, de forma que o erro diminui conforme o avanço nas linhas (aumento de T_R) e regressão nas colunas (redução de p_R), atingindo então erros menores que 1%. Os erros para valores de pressão acima de p_c apresentam-se elevados, o que representa a aproximação do fluido na zona bifásica. Este fato demonstra a limitação do modelo de gás ideal na captura do comportamento de vapores aquecidos com interações intermoleculares significativas.

Um importante resultado é que, para $T_R = 1,4$, por exemplo, a aproximação de gás ideal é melhor para $4\,p_c$ do que para $2\,p_c$, o que pode ser inesperado, tendo em vista que a redução da pressão afasta o fluido da região bifásica do diagrama. Esse resultado evidencia como o comportamento de gases ideais pode ser complexo e de baixa previsibilidade, especialmente em temperaturas próximas à T_c.

Dessa forma, é possível concluir que o modelo de gás ideal aproxima bem o comportamento real do CO_2 para $T_R > 1,8$ até $p_R = p_c$. No entanto, para $p_R = 2\,p_c$ e $4\,p_c$, a aproximação é válida somente com $T_R > 2$.

7 Referências

BELL, I. H. et al. Pure and pseudo-pure fluid thermophysical property evaluation and the open-source thermophysical property library coolprop. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 53, n. 6, p. 2498–2508, 2014. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie4033999>.

MORAN, M. J. et al. *Fundamentals of Engineering Thermodynamics*. 8th. ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2014. ISBN 978-1-118-96464-5.

National Institute of Standards and Technology. *NIST Chemistry WebBook*. 2024. Accessed: 2025-05-11. Disponível em: <https://webbook.nist.gov>.

SPAN, R.; WAGNER, W. A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100 k at pressures up to 800 mpa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 25, n. 6, p. 1509–1596, 1996.

YOUNG, H. D.; FREEDMAN, R. A. *Física: Termodinâmica e Ondas*. 13. ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2018. v. 2. ISBN 978-85-7605-906-3.